Nachweis intramolecularer Veränderungen durch Aenderung der Körperfarbe bei Nitrophenolen und Aldehydphenolen.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayr. Julius Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

am 30. Mai 1902

von

WALTER PRAETORIUS

aus

LEIPZIG.

LEIPZIG.

BUCHDRUCKEREI EMIL STEPHAN.

Meinen

LIEBEN ELTERN

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0099

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg von November 1901 bis April 1902 ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Allgemeiner Teil.

Bereits in der Arbeit: „Zur Konstitutions-Bestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen“ hat *A. Hantzsch*[1]) den folgenden Satz aufgestellt: Wenn eine farblose Wasserstoff-Verbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so ist dieselbe eine Pseudosäure. So sind unter gleichzeitiger Anwendung anderer Methoden verschiedene farblose Repräsentanten recht heterogener Körperklassen, z. B. Nitroform, Aethylnitrolsäure, Violursäure und verwandte Oximidoketone als Pseudosäuren charakterisiert worden, wobei hervorzuheben ist, dass verschiedene hierher gehörige Stoffe auch direkt, nämlich durch den Nachweis abnormer Beziehungen zwischen ihrer Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Natriumsalze als Pseudosäuren erkannt worden sind.

In folgendem wird nun gezeigt werden, dass man auf Grund ähnlicher, nur noch allgemeinerer Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution bei konsequenter Durch-

[1]) Berl. Berichte 32. 578.

führung zu weittragenden Konsequenzen gelangt; danach erweisen sich nicht nur zahlreiche recht verschiedene Körperklassen als Pseudosäuren, sondern es erscheint auch die kombinierte Wirkung sogenannter chromophorer und chromogener Gruppen und damit die Theorie der Farbstoffe einschliesslich der Indicatoren von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus in wesentlich anderer Beleuchtung, als wie es bisher in der Regel angenommen wird.

Als Basis dieser Entwickelungen dienen folgende Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe von Säuren und den aus ihnen hervorgehenden Ionen, Salzen und Aethern. Solche farblose Säuren, deren Molekül eine konstitutive Änderung überhaupt nicht zulässt, bilden ausnahmslos auch farblose Ionen; sie bilden aber auch ausnahmslos farblose Aether, wenn der Kohlenwasserstoffrest farblos ist, und bilden endlich fast mit allen Metallen, deren Ionen farblos sind, auch farblose Salze. Ausnahmslos gilt dies für die Salze der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und überhaupt aller Metalle, welche farblose Oxyde bilden. Ausnahmen treten nur bei gewissen festen Salzen von Metallen mit hohem Atomgewicht auf, welche zwar auch farblose Ionen, aber doch farbige Oxyde bilden, nämlich bei den Salzen des Silbers, Quecksilbers, Thalliums und des Bleis.

Die geringe Zahl dieser Salze z. B. AgI, HgI, HgI_2, PbI_2, Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4) verschwindet aber geradezu unter der grossen Menge der farblosen Salze und kann ausserdem höchst wahrscheinlich auf andere hier nicht zu erörternde Ursachen zurückgeführt werden. Allein wenn man diese Metalle mit farbigen

Oxyden überhaupt ausscheidet, kann man folgende, sowohl auf anorganischem, wie auch auf organischem Gebiet giltige Sätze aussprechen:

1a) Konstitutiv unveränderliche farblose Säuren erzeugen nicht nur farblose Ionen, sondern auch mit farblosen organischen Resten farblose Aether und mit solchen Metallen, die farblose Ionen und farblose Oxyde bilden, auch farblose Salze.

So selbstverständlich diese Thatsache auch erscheint, so muss doch die Konsequenz hiervon hervorgehoben werden, da dieselbe noch niemals gezogen, oder wenigstens nicht klar ausgesprochen worden zu sein scheint. Die einfache Substitution des Wasserstoffes in einer farblosen Verbindung (Säure) durch farblose Metallatome[1]) genügt allein nicht, um Körperfarbe zu erzeugen.

1b) Konstitutiv unveränderliche farbige Säuren erzeugen Alkylderivate, Ionen, und mit farblosen Metallatomen auch feste Salze von (fast) gleicher Farbe wie die Säure, was durch folgende, leicht noch zu vermehrende Beispiele belegt wird. So sind z. B.:

alle Verbindungen der Chromsäure: gelb,
„ „ „ Dichromsäure: orangerot,
„ „ „ Permangansäure: violett,
„ „ „ Mangansäure: grün,
„ „ „ Platinichlorwasserstoffsäure: gelb,

[1]) Anmerkung. Dieser nicht ganz korrekte Ausdruck wird hier der Kürze wegen stets gebraucht werden für Metalle, deren Ionen und Oxyde farblos sind.

alle Verbindungen der Platinochlorwasserstoffsäure: rot,
„ „ „ Goldchlorwasserstoffsäure: gelb,
„ „ „ Ferrocyanwasserstoffsäure inclusive ihres Aethers: gelblich.

Von organischen Verbindungen ist die Zahl der farbigen Körper, bei denen jede konstitutive Veränderung völlig ausgeschlossen ist, nur gering. Als Beispiel dienen:

Verbindungen der Azobenzolsulfon- und Carbonsäuren: gelbrot,
„ „ Indigodicarbon- und Disulfonsäuren: blaugrün.

Vorausgesetzt ist allerdings hierbei, 1) dass die betreffenden Salze in wasserfreiem Zustande verglichen werden; denn Krystallwassergehalt vermag bekanntlich häufig die Farbe stark zu verändern, wobei an den Polychroismus der wasserhaltigen Salze der Platinicyanwasserstoffsäure erinnert werde, während die Ionen und wasserfreien Salze farblos sind; 2) dass bei festen farbigen Verbindungen ein gewisser Unterschied in der Farbennüance leicht durch die verschiedene Grösse der festen Partikel hervorgerufen wird, der bei deren Pulverisierung verschwindet; so ist z. B. Kaliumdichromat in deutlichen Krystallen rein rot, pulverisiert orange.

Satz 1a und 1b führen zu dem Ergebnis:

Da nicht isomerisierbare Wasserstoff-Verbindungen, Ionen, Aether und feste Salze (mit farblosen Metallatomen) von gleicher Körperfarbe bilden, so kann der blosse Ersatz eines Wasserstoffatomes durch

ein farbloses Metallatom nicht das Auftreten, bezw. nicht die Veränderung der Körperfarbe bedingen; es muss vielmehr bei der Salz- und Ionenbildung eine konstitutive Änderung des sauren Atomkomplexes erfolgen, und nur letztere bedingt direkt das Auftreten der Körperfarbe. Dies ergiebt sich deutlich durch Betrachtung des zweiten Falles:

2. Wasserstoff-Verbindung und Alkylderivate farblos, dagegen Ionen und Salze mit farblosen Metallatomen farbig.

Diese Erscheinung tritt ausnahmslos bei solchen Körpern auf, bei denen eine intramolekulare Atomverschiebung möglich ist, sie ist aber auch, soweit die Verhältnisse genau untersucht sind, stets folgendermassen zu erklären:

Das Auftreten von Körperfarbe bei der Ionisierung und bei Ersatz des Wasserstoffes durch ein farbloses Metallatom, ist mit einer konstitutiven Änderung verknüpft; die betreffenden Wasserstoff-Verbindungen sind also Pseudosäuren.

Beispiele:

Echtes Nitroform $H.C(NO_2)_3$ und sein „C-Methylaether" $CH_3.C(NO_2)_3$ farblos; Ionen und Salze des Isonitroforms

$$C(NO)_2 : NO.OMe:$$

dunkelgelb; ψAethylnitrolsäure $CH_3.C.NOH.NO_2$ und Aether $CH_3.C.NOR.NO_2$ farblos; sogenannte aethylnitrolsaure Salze und Jonen rot; ψViolursäure und verwandte Oximidoketone mit der Gruppe CO.CNOH, sowie deren Aether CO.CNOR farblos (oder fast farblos); Violurate und verwandte Salze aus Oximidoketonen, sowie deren Ionen intensiv farbig.

Hierbei ist es nebensächlich, dass die Konstitution dieser farbigen Salze (aus Nitrolsäure, Violursäure und Oximidoketonen noch nicht sicher bekannt ist, wohl aber wesentlich, dass der Nachweis, dass hier Pseudosäuren vorliegen für einige Stoffe, z. B.: für die Aethylnitrolsäure primär nicht auf dem colorimetrischem Prinzip, sondern durch andere Methoden erbracht ist, namentlich aber durch die abnormen Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze exakt nachgewiesen worden ist.[1])

Charakteristisch ist nun schon im Falle 2 die konstitutive Variabilität der Wasserstoff-Verbindung. Dieselbe kann erstens als Pseudosäure auch in wässeriger Lösung in undissociiertem Zustande fast vollständig bestehen bleiben.

Beispiel: Aethylnitrolsäure.

Sie kann aber auch hierdurch (fast) vollständig zu den Ionen der echten Säure isomerisiert sein. also (fast) totale Ionisations-Isomerie zeigen.

Beispiel: Nitroform.

Ferner ist aber auch die Natur des undissociierten Teiles in der wässerigen Lösung mehrdeutig und bisher nur in einigen Fällen bestimmt worden. Derselbe könnte erstens noch als unveränderte Pseudosäure vorliegen.

Beispiel: wässerige Violursäurelösung als Gleichgewicht zwischen violetten echten Violursäure-Ionen und farbloser undissociierter Pseudoviolursäure.

---

[1]) *Hantzsch* und *Barth*. Dissert. 1901 Würzburg.

Er könnte zweitens aber auch (fast) völlig isomerisiert sein, — also undissociierte echte Säure darstellen; oder endlich im allgemeinsten Falle: aus einem Gleichgewicht von undissociierter Pseudosäure und undissociierter echter Säure bestehen.

Dieser „konstitutiven Variabilität der Wasserstoff-Verbindung" ist bisher kaum experimentell näher getreten worden. Der erste Schritt hierzu ist in der nachfolgenden Arbeit gethan, und zwar gerade unter Weiterverfolgung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, wie sie in einem dritten, noch komplizierterem Falle zu Tage tritt.

3. Wasserstoff-Verbindung (meist schwach) farbig, Alkyl-Verbindung farblos, Salze und Ionen von derselben aber intensiveren Farbe als die Wasserstoff-Verbindung, oder kurz in Formeln ausgedrückt:

$XO.CH_3$	XO.H	XO.Me
farblos	schwach farbig	stark farbig.

Diese Erscheinungen zeigen sich bei verschiedenen Oximidoketonen, vor allem aber bei zahlreichen Nitrophenolen, z. B. der Pikrinsäure. Dieselben können, wie gezeigt werden wird, nur so gedeutet werden:

Wenn einer farblosen Alkylverbindung farbige Ionen und farbige Salze zugehören, so entspricht die Alkylverbindung dem Typus der echten Säure; die schwachfarbigen Wasserstoff-Verbindungen sind feste Gleichgewichte (oder feste Lösungen) von farbiger echter Säure und farbloser Pseudosäure.

Es gilt also im Falle 3 für die feste Wasserstoff-Verbindung ganz Analoges, wie im Falle 2 für

gewisse wässerige Lösungen der Wasserstoff-Verbindung (z. B. der Violursäure).

Zur Begründung ist zunächst davon auszugehen, dass bei umlagerungsfähigen Komplexen zwar die Konstitution der Alkyl-Verbindung, nicht aber die der Wasserstoff-Verbindung sicher bestimmt ist, da nur jene in allen Lösungsmitteln nicht dissociiert ist, und da die bei Wasserstoff-Verbindungen häufig auftretende Tautomerie bei der Alkylierung stets zur Isomerie wird.

Man hat also in komplizierteren Fällen bei der Feststellung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von der Alkyl-Verbindung auszugehen. Da nun bei völligem Ausschluss intramolekularer Umlagerung Wasserstoff- und Alkyl-Verbindungen entweder farblos oder von gleicher Farbe sind, was auch die natürliche Folge des Umstandes ist, dass die Reihe $C_nH_{2n} + 1$, für $n = 0$ in H übergeht, und da nur solche farbige Wasserstoff-Verbindungen aus farblosen Aethern hervorgehen, die nachweislich Tautomerie (also Tendenz zur Atomverschiebung) zeigen, so ist im Falle 3 der Zusammenhang zwischen Farbe und Tautomerie, bezw. Umlagerung, höchst wahrscheinlich. Hierzu kommt der Nachweis, dass verschiedene solcher farbiger Wasserstoff-Verbindungen, denen farblose Aether zugehören, je nach den Bedingungen der Veranlassung ihres Aggregatzustandes, von verschiedener Farbintensität und bisweilen sogar ebenso farblos wie die Aether erhalten werden können; namentlich ist der Dampf derartiger Verbindungen stets farblos. Diese Erscheinung kann gar nicht anders als so gedeutet werden, dass in solchen schwach farbigen

festen (oder gelösten) Wasserstoff-Verbindungen ein festes Gleichgewicht zwischen farbiger echter Säure und farbloser Pseudosäure vorhanden ist, das verschoben und bisweilen sogar bis zum Verschwinden der ersten Phase gebracht werden kann — womit Fall 3 in Fall 2 übergeht. Ganz entsprechend der bekannten Reihenfolge des Einflusses der Complexe CH_3—H—Me (Alkalimetall) auf die Dissociationstendenz bei einem konstitutiv unveränderlichen Säureradikal XO

$$\underset{\text{Nicht Elektrolyt}}{XO\cdot CH_3} \quad \underset{\text{partieller Elektrolyt}}{XOH \rightleftharpoons XO^{\cdot} + H'} \quad \underset{\text{vollkommener Elektrolyt.}}{XOMe \rightarrow XO^{\cdot} + Me'}$$

ist daher die Reihenfolge ihres Einflusses auf die Umlagerung von konstitutiv veränderlichen Säureradikalen.

Wenn man also etwas willkürlich den Typus der Pseudosäure mit $X\diagdown\!\!\diagup^{O}_{H}$ und den der echten Säure mit X—OH bezeichnet, so gilt im allgemeinen:

$$\underset{\text{Äther der Pseudosäure}}{X\diagdown\!\!\diagup^{O}_{CH_3}} \qquad \underset{\text{Wasserstoff-Verbindung}}{X\diagdown\!\!\diagup^{O \leftarrow}_{H \rightarrow} X\cdot OH} \qquad \underset{\text{Salze der echten Säure.}}{X\cdot OMe}$$

In der Alkyl-Verbindung ist also der Typus der Pseudosäure, in der Alkali-Verbindung der der echten Säure fixiert; die Wasserstoff-Verbindung nimmt die Mitte ein, sie kann je nach der Natur der Gruppe XO, d. i. deren Tendenz zur Ionisationsisomerie und nach äusseren Bedingungen (Art der Lösung, Temperatur) wechselnde Konstitution besitzen.

Sie kann im einfachsten Falle unter allen Bedingungen nur als undissociierte Pseudosäure vorhanden sein (Aethylnitrolsäure); sie kann als solche zwar im festen Zustand existieren, aber in wässeriger Lösung bereits partiell Ionen der echten Säure bilden (Violursäure), wobei ihr undissociiert gebliebener Anteil wiederum, entweder noch als Pseudosäure existiert (Violursäure), oder schon mehr oder minder vollständig in undissociierte echte Säure verwandelt sein kann (Nitroform); sie kann endlich auch im festen Zustande bereits ein festes, aber ebenfalls durch äussere Bedingungen (Temperatur) beeinflusstes, bewegliches Gleichgewicht von Pseudosäure und echter Säure sein.

Dieser letztere Fall hat sich bereits für verschiedene und verschiedenartig konstitutive Verbindungen, aber bisher nur kolorimetrisch feststellen lassen, nämlich dann, wenn der eine der beiden Typen farbig und der andere farblos ist.

Ob der in der festen Pseudosäure gelöste Anteil der echten Säure auch partiell dissociiert ist, kann vorläufig noch nicht entschieden werden, ist aber unwesentlich. So ist, um die Pikrinsäure als Beispiel zu wählen, die Ansicht *Markwalds*, dass die gelbliche feste Pikrinsäure eine Lösung von dissociierter (gelber Säure) in undissociierter (farbloser) Säure sei, jedenfalls dahin abzuändern, dass entsprechend der mit der Farbenänderung verbundenen konstitutiven Änderung der farbige Anteil — mag derselbe dissociiert oder nicht dissociiert sein — nicht dem Trinitrophenol (der Pseudosäure), sondern der chinoïden Form, der echten Säure zugehört, dass also primär die feste Pikrinsäure eine feste Lösung von

isomerisierter (chinoïder farbiger) Pikrinsäure in nicht isomerisiertem farblosem Trinitrophenol ist, wobei ja sekundär diese chinoïde Säure eventuell auch dissociiert sein könnte.[1])

Auch quantitative Bestimmungen des Gleichgewichtes sind durch kolorimetrischen Vergleich der partiell isomerisierten und deshalb schwächer farbigen Wasserstoff-Verbindungen mit den total isomerisierten Salzen ausgeführt worden.

In obigen Entwickelungen ist der Fall, dass der Pseudotypus farblos, der echte Säuretypus farbig, nur deshalb zu Grunde gelegt worden, weil er der häufigste ist. Das Umgekehrte ist natürlich auch möglich und führt zu denselben Konsequenzen. Das Gleiche gilt natürlich auch für die Beziehungen zwischen echten Basen (bezw. deren Salzen) und den zugehörigen Pseudobasen; da z. B. Phenylacridiniumsalze farbig sind, so ist die echte, freilich sehr unbeständige Phenylacridiniumbase ebenfalls gelb, die isomerisierte beständige Verbindung aber farblos und schon danach eine Pseudobase.

Nach diesen Entwickelungen sind natürlich auch alle Indikatoren, welche als Wasserstoff-Verbindungen farblos und als Ionen und Salze farbig sind, also z. B. Phenolphthaleïn, p-Nitrophenol u. s. w. Pseudosäuren. Hiermit wird allerdings nur eine schon bisweilen, wohl zuerst von *Armstrong* ausgesprochene und durch chemische Thatsachen gestützte Ansicht bewiesen; allein ganz Ähnliches wird sich zweifellos auf alle

[1]) Vielleicht hängt die Färbung der gewöhnlichen Pikrinsäure auch mit einem minimalen, nicht mehr nachweisbaren Wassergehalt zusammen, da die farblose Säure an der Luft rasch wieder gelb wird.

Indikatoren, also z. B. auch für farbige Electrolyte vom Typus des Methylorang übertragen lassen; es wird also auch jede Farbenänderung bei der Salzbildung durch farblose Säuren oder Basen primär auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen sein.

Eine nicht unwichtige Konsequenz aus obigen Entwickelungen auf dem Gebiete der Nitrokörper ist aber wohl noch nicht deutlich ausgesprochen und nachgewiesen worden. Wie die folgenden Versuche zeigen werden, ist die in fast allen Lehrbüchern vorhandene Auffassung, dass Nitrogruppen Chromophore seien oder wenigstens in grosser Zahl einem farblosen Molekül farbige Beschaffenheit verleihen, unhaltbar; ebenso auch die Ansicht, dass durch blosse Einführung eines chromogenen salzbildenden Hydroxyls farbige Stoffe (bezw. Farbstoffe) erzeugt werden.

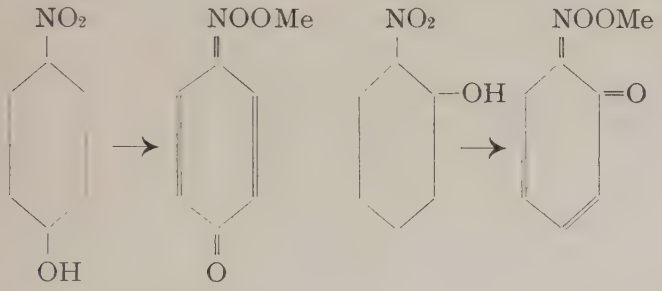
Alle echten Nitrokörper (auch Polynitrokörper) sind vielmehr farblos, ebenso auch alle nicht umlagerungsfähigen Verbindungen vom Typus der echten Nitrophenole, also z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\NO_2\end{matrix}, \qquad C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\(NO_2)_2\end{matrix}, \qquad C_6H_2\begin{matrix}OCH_3\\(NO_2)_3\end{matrix}.$$

Farbige Beschaffenheit bei sogenanten Nitrophenolen und Nitrophenolderivaten kommt nur durch intramolekulare Atomverschiebung zu stande unter Erzeugung chinoïder oder allgemein gesprochen abnormer Bindungsverhältnisse. Die farbigen Salze und Ionen derivieren von chinoïden Isonitrokörpern. Die Farbstoffnatur kommt also nicht durch blosse Anwesenheit der sogenannten chromophoren Nitrogruppen und der chromogenen Hydroxylgruppen

zu stande, sondern durch eine chemische Reaktion zwischen beiden, und zwar speziell durch folgende intramolekulare Atomverschiebung

Die durch Umlagerung erzeugten Salze und Ionen lassen sich, wenigstens für o- und p-Verbindungen, ohne Schwierigkeit im Sinne der folgenden Formeln als Abkömmlinge des echten Parachinons und Orthochinons auffassen:

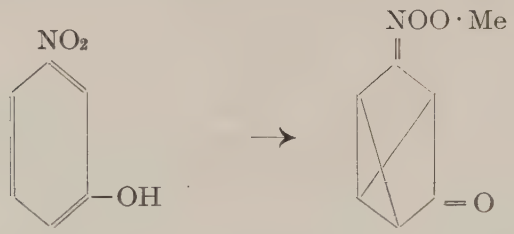


wie dies schon von *Hewitt*[1]) für die Salze des Dinitrofluoresceïns geschehen ist.

Eine gewisse Schwierigkeit der Formulierung besteht nur betreffs des Metanitrophenols, welches ebenfalls sicher eine Pseudosäure ist, sich also bei der Salzbildung auch isomerisieren muss. Da hiernach eine Atomverschiebung auch in der Metareihe eintritt, so ist es relativ am einfachsten, dieselbe in analoger Weise wie in der ortho- und para-Reihe zu deuten, obgleich sich hierbei die

[1]) Chem. Soc. 1900. 1325.

Bindung des Benzolringes in abnormer Weise verschieben müsste.



Ganz analoge Verhältnisse bestehen zwischen farblosen Aldehydphenolen (Oxybenzaldehyden) und den aus ihnen ableitbaren, meist farbigen (gelben) Salzen. Auch hier sind die farblosen Formen als echte Phenol-Aldehyde (1), die farbigen Salze und Ionen sind als isomerisierte chioïde Enole vom Typus (2) aufzufassen.

$$(1)\ C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} \longrightarrow (2)\ C_6H_4\begin{cases}O\\CH\cdot OMe\end{cases}$$

Auch physicochemisch kann diese Auffassung gestützt werden, wenigstens bei Nitrophenolen; denn obgleich hier abnorme Beziehungen zwischen den Affinitätskonstanten der freien Wasserstoff-Verbindungen und der Hydrolyse ihrer Natriumsalze nicht sicher nachgewiesen werden konnten, so zeigen doch Di- und Trinitrophenol die für Pseudosäuren charakteristische Veränderung ihrer Leitfähigkeit in Wasser-Alkohol-Gemischen bei wachsendem Alkoholgehalt, durch die sich Pseudosäuren von gleich starken echten Säuren unterscheiden.[1])

[1]) *Hantzsch* u *Voegelen*. Berl. Berichte 35. 1001.

Experimenteller Teil.

I. Nitrophenole als Pseudosäuren.

A. Colorimetrische Versuche.

Dem colorimetrischen Nachweis, dass Nitrophenole Pseudosäuren sind, hat der Nachweis der Farblosigkeit nicht isomerisierbarer Nitrokörper voranzugehen.

Der Beweis der Farblosigkeit aller echten Nitrokörper ist sehr einfach durch den Nachweis erbracht, dass alle in der Litteratur und den meisten Lehrbüchern als farbig beschriebene Nitrokörper nach geeigneter Behandlung im reinen Zustande doch farblos sind.

Nitrobenzol selbst, welches überall als gelbliche Flüssigkeit beschrieben ist, wurde aus reinstem (aus Benzoësäure und Kalk hergestelltem) Benzol gewonnen und nach mehrmaligem sorgfältigen Fraktionieren völlig farblos erhalten. Nach einiger Zeit machte sich jedoch beim Stehen ein schwacher Stich ins Gelbe bemerkbar, was wahrscheinlich auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen ist. Vielleicht hängen damit auch die Beobachtungen von

Mühlbein[1]) zusammen, dass sich die Zähigkeit des frisch destillierten Nitrobenzol beim Stehen ändert.

Farblos wurden ferner die durch häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln gereinigten Dinitrobenzole erhalten, und zwar:

Ortho-Dinitrobenzol in farblosen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

Para-Dinitrobenzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

Meta-Dinitrobenzol erst nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aether, Benzol und Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. Mit Benzol bildet dasselbe eine gelbliche Doppelverbindung, welche an der Luft durch Verflüchtigung des Benzols ein weisses Pulver hinterlässt. Dasselbe wurde gleichfalls durch Zerlegen der Doppelverbindung mit Salzsäure erhalten. Aus Alkohol scheidet es sich in schwach gelbstichigen Nadeln aus. Es liegt hierbei die Möglichkeit vor, dass Spuren von Alkohol zu einem Additionsprodukt gebunden sein könnten.

Farblos sind ebenfalls auch die Trinitrokörper:

1 2-4-Trinitrobenzol, vom Schmelzpunkt 57,5°, durch Umkrystallisieren bei Gegenwart von Salzsäure in farblosen Krystallen erhalten;

1-3-5-Trinitrobenzol, aus Wasser und Aether farblos, aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol schwach gelbstichig erhalten. Mit Benzol bildet es eine orangerote Doppelverbindung, welche jedoch ebenfalls nach Verflüchtigung des Benzols ein weisses Pulver hinterlässt.

---

[1]) *Mühlbein.* Dissert. 1900 Leipzig.

Ferner sind auch als farblos anzuführen: Trinitrotoluol, 2-4-6-Trinitroxylol und 3-5-6-Trinitrocumol.

Farblos sind endlich auch alle Nitrophenolaether, nämlich ortho-, meta- und para-Anisol, sowie alle bekannten Dinitroanisole (von den Schmelzpunkten 118°, 110° und 105°); ferner die sogenannten Pikrinsäureaether: das Trinitroanisol und das Trinitrophenetol.

Der colorimetrische Nachweis, dass Nitrophenole Pseudosäuren sind, basiert auf folgenden Tatsachen:

1. Da alle echten Nitrokörper im allgemeinen und auch alle nicht isomerisierbaren Derivate von Nitrophenolen im speziellen, also namentlich alle Alkylderivate (Nitroanisole) farblos sind, so müssen nach den einleitenden Entwickelungen auch die echten Nitrophenole farblos sein.

2. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es wichtig, dass alle, auch die gewöhnlich intensiv farbigen Nitrophenole, unter gewissen Bedingungen farblos auftreten.

Für Paranitrophenol, welches ja deshalb als Indikator benutzt wird, ist dieses hinlänglich bekannt; dasselbe ist nicht nur im festen Zustande, sondern auch in solchen Lösungen, in denen es im undissociierten Zustande als solches gelöst ist, farblos, nämlich in Benzol, Toluol, Chloroform, Ligroïn und in Aether. Schwach gelblich ist nur die Lösung in den schwach dissociierend wirkenden Alkoholen, deutlich gelb hingegen in dem basischen, also salzbildenden Pyridin.

Orthonitrophenol, das farbigste aller Nitrophenole, ist in fester Form gewöhnlich tief citronengelb, wird aber durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser wesentlich heller. Trotzdem bleibt es, sowohl bei der Behandlung mit Tierkohle, als als auch mit Salz-

säure, im Gegensatz zur Pikrinsäure immer noch deutlich gelb. Auch die gelbe wässerige Lösung wird durch Salzsäure nur wenig heller, desgleichen sind die Lösungen nicht nur in Alkohol, sondern auch in Benzol und Chloroform immer deutlich gelb. Aber auch hier existieren doch farblose Lösungen und zwar in Aether und Ligroin. Vor allem aber ist der Orthonitrophenoldampf farblos, was durch Erhitzen auf 100° der Substanz mit und ohne Wasserzusatz in zugeschmolzenen Röhren festgestellt wurde. Der Dampf ermangelte auch im Spektroskop der für die gelben Lösungen charakteristischen Absorptionsstreifen.

Metanitrophenol hält seiner Farbe nach etwa die Mitte zwischen dem ortho- und para-Derivat. Die in der Litteratur als schwefelgelb bezeichneten Krystalle werden durch öfteres Umkrystallisieren fast farblos, die wässerigen und alkoholischen Lösungen sind zwar deutlich gelbstichig, werden aber durch Zusatz von Salzsäure vollkommen entfärbt. Die übrigen Lösungsmittel Chloroform, Benzol, Toluol, Aether und Ligroïn geben mit Metanitrophenol farblose Lösungen.

2-4-Dinitrophenol verhält sich nahezu analog dem Metanitrophenol und wird ebenfalls durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure farblos erhalten; natürlich sind die wässerigen und alkoholischen Lösungen, da dieselben viel dissociierten, chinoïden Isonitrokörper enthalten, intensiv farbig.

2-4-6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), dessen farbloser fester Zustand bereits von *Marckwald*[1]) be-

[1]) Berl. Berichte 33. 1128.

schrieben wurde, giebt ebenfalls eine farblose Ligroïnlösung; sehr schwach gelb sind die Lösungen in Chloroform, Toluol und Aether, stärker farbig dagegen die alkoholische und am stärksten die wässerige Lösung; die alkoholische, sowie die wässerige Lösung werden jedoch durch Zusatz von Salzsäure merklich heller.

Feste farblose Pikrinsäure wird nach *Marckwald* aus dem citronengelben Handelspräparate durch Umkrystallisieren zunächst aus starker Salzsäure und danach aus heissem Ligroïn erhalten.

Diese farblosen Krystalle sind sofort vor Feuchtigkeit zu schützen, da dieselben selbst durch Spuren von Wasser einen Stich ins Gelbliche annehmen, der einmal vorhanden, nicht wieder beseitigt werden kann. Es gelang nicht Trinitrophenol durch mehrfaches Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure völlig farblos zu erhalten, wohl aber durch öfteres Umkrystallisieren aus heissem Ligroïn, auch ohne Anwendung von Salzsäure. Die obige kombinierte Methode führt nur schneller zum Ziel, als das Umkrystallisieren aus Ligroïn allein. Die nach den Angaben von *Marckwald* farblos erhaltene Pikrinsäure war frei von Salzsäure. Durch Umkrystallisieren aus Wasser nimmt dieselbe wieder die gewöhnlich lichte gelbe Farbe an. Es ist nach diesem Verhalten wahrscheinlich, dass die gelbe Farbe des gewöhnlichen Trinitrophenols durch Spuren von hartnäckig zurückgehaltenem Wasser bedingt wird.

Orthonitrokresol zeigte ein dem Orthonitrophenol ganz analoges Verhalten; es wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser und Salzsäure in wesentlich helleren, aber doch nicht farblosen Krystallen

erhalten. Die Lösungen zeigten fast dieselbe Farbe wie Orthonitrophenollösungen.

α-Nitronaphtol, aus Salzsäure haltigem Wasser umkrystallisiert, ist völlig farblos.

Farblos sind also:

Paranitrophenol als solches und in allen undissociierend wirkenden Lösungsmitteln; Orthonitrophenol nur in aetherischer und Ligroïn-Lösung, aber auch in Dampfform; 2-4-Dinitrophenol ist in aetherischer und Ligroïn-Lösung farblos, aber auch in saurer wässeriger Lösung. Pikrinsäure ist, wenn völlig entwässert, farblos in fester Form und ebenfalls in Ligroïn-Lösung.

Diese farblosen Modifikationen sind also zweifellos die echten Nitrophenole; ihre Umwandlung in die farbigen Formen ist am vollständigsten in den Ionen und Salzen, weshalb diese zuerst behandelt werden mögen.

Alle Ionen aus Nitrophenolen sind bekanntlich von intensiver Farbe; alle gelösten Salze ein und desselben Nitrophenols besitzen deshalb natürlich nach *Ostwald*[1]) die gleiche Farbe. Die festen Salze aus ein und demselben Nitrophenol mit farblosen Metall-Ionen (im Sinne der einleitenden Erörterungen) besitzen fast ein und dieselbe Farbe.

So sind fast alle Salze aus Paranitrophenol, einschliesslich des Thallium, Quecksilber und Silbersalzes, nahezu citronengelb und kaum von einander unterscheidbar; höchstens das Silbersalz besitzt eine etwas intensivere Tönung.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. IX 579.

Die Salze aus Dinitrophenol sind ebenfalls durchgängig, einschliesslich des Thallium, Quecksilber und Silbersalzes, gleichfarbig dunkelgelb.

Analoges Verhalten zeigen die Pikrate durch ihre gleichartige goldgelbe Farbe; ein isomeres Thalliumpikrat[1]), und zwar von intensiv roter Farbe bildet die einzige wirkliche Ausnahme.

Die Salze aus Metanitrophenol sind sämtlich orangefarbig.

Diejenigen aus Orthonitrophenol durchgängig karmoisinrot. Auch Orthonitrophenolkalium ist im wasserfreien Zustande rot, und wird in diesem Zustande aus absolut alkoholischer Orthonitrophenollösung mit Kaliumaethylat ausgefällt, während das aus Wasser umkrystallisierte Salz, welches 1 Mol. Wasser enthält, gelb ist.

Wasserbestimmung:

0,4990 g Salz verloren 0,0045 g Wasser.

für $C_6H_4NO_3K + 1\,H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	9,01 %	9,23 %

Eine scheinbare Ausnahme bildet ferner das Orthonitrophenol-Thallium durch seine gelbe Farbe, die aber ebenfalls mit einem durch Analysen bestimmten Gehalt von 1 Mol. Wasser zusammenhängt. Getrocknet ist dieses Salz ebenfalls karmoisinrot.

---

[1]) Den Angaben von *W. O. Rabe* (Centralblatt 1901, II 768 und Zeitschr. f. phys. Chem. 38 175) ist nur hinzuzufügen, dass die rote Modifikation dieses Salzes durch Fällen der Lösungen in der Siedehitze direkt erhalten werden kann. Nach *Rabe* ist diese Modifikation physikalisch isomer; Versuche auf chemischem Gebiete ergaben auch keine Unterschiede dieses eigentümlichen Isomeriefalles.

0,5021 g Salz verloren 0,0025 g Wasser.

für $C_6H_4NO_3Tl + 1\,H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	4,87 %	5,00 %

Die Lösungen aller Orthonitrophenolate sind je nach der Verdünnung gelb bis gelbrot und natürlich bei gleicher Verdünnung von gleicher Farbe. Das krystallwasserhaltige gelbe Kaliumsalz wird hierbei durch den Übergang in die wässerige Lösung wieder intensiver gefärbt.

Die Nitranilsäure bildet nicht nur Ionen und Salze aus farblosen Metallionen von gleich intensiver Farbe, sondern sie ist auch im festen Zustande und in allen Flüssigkeiten, in denen dieselbe überhaupt löslich ist, von derselben Farbe. Sie wird daher dieselbe Konstitution besitzen, wie ihre Salze. Obgleich nun die bisher übliche Auffassung der Nitranilsäure als Dinitrooxychinon mit der gelben Farbe vereinbar ist, so spricht doch gegen diese Auffassung die hiernach notwendige Formel der nitranilsauren Salze:

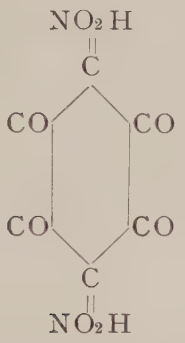
$$C_6O_2(OMe)_2(NO_2)_2.$$

Denn ebenso wie die Salze aus Nitrophenolen nicht wirkliche Nitrophenolate sind, sondern das Metall an der Isonitrogruppe enthalten, so werden auch die nitranilsauren Salze schwerlich die Gruppen $C(OMe):C.NO_2$, sondern vielmehr die Gruppen

$$CO.C:NOOMe$$

enthalten, wonach aber auch die feste Nitranilsäure höchst wahrscheinlich ein Isonitrokörper (ähn-

lich der Nitrobarbitursäure) von folgender Formel sein wird:



Bekannt ist, dass auch die aliphatischen Polynitrokörper, so z. B. Dinitromethan und Nitroform gelbe Ionen und gleichfarbig gelbe Salze bilden.

Zustand der farbigen freien Nitrophenole.

Da in den Salzen und Ionen aus Nitrophenolen der chinoïde Isonitrotypus vollständig hergestellt ist, so kann man durch Vergleich der Salze mit der Wasserstoff-Verbindung Aufschluss erhalten, ob und in welchem Umfang diese letzteren ein Gleichgewicht zwischen farblosem echtem Nitrophenol (der Pseudosäure) und dem farbigen chinoïden Isonitrophenol (der echten Säure) darstellen und wie dieses Gleichgewicht durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird.

1. Bestimmungen des farbigen (chinoïden) Anteiles in Nitrophenollösungen

wurden zunächst, möglichst quantitativ, mit dem Kolorimeter von *Donnan-Ostwald*[1]) ausgeführt; je-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 19. 467.

doch ergab sich hierbei, dass das Auge für die hier vorliegenden gelben Lösungen relativ unempfindlich ist, sodass bei den angestellten Vorversuchen mit Lösungen von bekanntem Gehalte Fehlerdifferenzen bis zu 10 % erhalten wurden. Selbst durch Vorschalten der entsprechenden Komplementärfarben wurden die Resultate nicht wesentlich verbessert.

Bessere Resultate wurden mit dem Doppelspalt-Apparat von *Krüss* erhalten, dessen Handhabung und Einrichtung in dem Handbuch für Spektralanalyse von Dr. *Krüss* so genau ausgeführt ist, dass hier von einer Beschreibung abgesehen werden kann. Der Apparat lässt sich bekanntlich durch Vergleich zweier übereinander liegender, scharf von einander getrennter Absorptionsspektren vorzüglich zu quantitativen Bestimmungen verwenden, wie dies bereits von *Vierordt* bewiesen worden ist.

Bei allen Versuchen ist, aus naheliegenden Gründen, die Temperatur genau konstant zu halten. Ferner ist besonders darauf hinzuweisen, dass vor Beginn der Versuche die beiden Spalthälften, wenn dieselben geschlossen sind, unabhängig von einander an den zugehörigen Messtrommeln den Nullpunkt angeben, welcher mit Hilfe eines Nonius abgelesen werden kann. Die Skalen der Messtrommeln können durch geeignete Vorrichtungen dementsprechend eingestellt werden.

Das Licht hat, nachdem der Beobachtungs-Trog mit dem sich darin befindlichen *Schulz'schen* Körper vorgelegt ist, in dem oberen Raum des Troges eine Flüssigkeitsschicht von 11 mm, im unteren eine solche von 1 mm zu durchstrahlen; infolgedessen wird die eine der Spalthälften durch stärkere Absorption

dunkler erscheinen, sodass der anderen die entsprechende Weite, d. h. die übrigbleibende Lichtstärke bezw. Helligkeit gegeben werden muss, um beide Spalthälften wiederum auf gleiche Lichtstärke zu bringen.

Der aus den Beobachtungen sich ergebende Extinktionskoeffizient ist der reciproke Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Lösung haben muss, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf $^1/_{10}$ der Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abzuschwächen.

Je stärker die Konzentration bezw. die Farbintensität ist, desto grösser muss der Extinktionskoeffizient sein. Bezeichnen wir denselben mit E, die Konzentration mit C, so besteht folgende Gleichung für gleiche Absorptionsgebiete:

$$E : C = C' : E'.$$

Das Verhältnis der Konzentration zum Extinktionskoeffizienten ist eine Konstante A, welche nach *Vierordt* als Absorptionsverhältnis bezeichnet wird.

Die bei den Beobachtungen eingehaltene Okularspalt-Öffnung betrug durchgängig 80 Trommelteile, welche 0,42 mm entsprechen.

1. Kolorimetrische Bestimmung des Zustandes einiger Nitrophenole in wässeriger Lösung.

Trinitrophenol.

Zum Vergleich bezw. zur Bestimmung des in der freien Trinitrophenollösung vorhandenen farbigen Anteiles dienten die aequimolekularen Lösungen der Pikrinsäure und des Kaliumpikrates. Die hierzu

gebrauchten Präparate waren zuvor mehrmals sorgfältig aus Wasser umkrystallisiert.

Der Vergleich beider Lösungen im Spektrum ergab:

	übrigbleibende Lichtstärke	Extinktionskoeffizient
Pikrinsäure v_{1024}	20,8	0,6820
Kaliumpikrat v_{1024}	18,6	0,7305

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{\text{E von Pikrinsäure}}{\text{E' von Kaliumpikrat}} = \frac{0{,}6820}{0{,}7305} = 0{,}933.$$

Da im Kaliumpikrat ausschliesslich der farbige, chinoïde Isonitrotypus enthalten ist, so bedeutet der Extinktionskoeffizient 0,933 einer gleich konzentrierten Pikrinsäure-Lösung, dass eine solche rund 93 % chinoïde, farbige, und rund 7 % farblose, gewöhnliche Pikrinsäure enthält.

Andererseits ergiebt sich aus der Leitfähigkeit der Pikrinsäure $\mu_{1024} = 340$, der Dissociationsgrad

$$\frac{\mu_{1024}}{\mu_\infty} = \frac{340}{362} = 0{,}966.$$

Diese beiden Koeffizienten 0,933 und 0,966 sind in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler, welche den beiden Bestimmungsmethoden anhaften, wohl als gleich zu setzen, zumal beide Werte der Eins bereits recht nahe kommen. Der dissociierte Anteil ist jedenfalls von den isomerisierten nicht erheblich verschieden; demnach besteht eine wässerige Lösung von Trinitrophenol im wesentlichen nur aus viel farbiger, dissociierter, chinoïder Pikrinsäure und wenig undissociierter Pseudopikrinsäure

(echtem Trinitrophenol), also aus dem folgenden Gleichgewicht:

$$C_6H_2\begin{matrix}(NO_2)_3\\OH\end{matrix} \rightleftarrows C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix}NO_2'\\O\end{matrix} + H\cdot$$

wobei immerhin noch ein kleiner, aber vorläufig nicht bestimmbarer Teil als undissociierte chinoïde Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)\begin{matrix}NO_2H\\O\end{matrix}$ vorhanden sein könnte.

Orthonitrophenol

ergab im Vergleich mit der Lösung des Natriumsalzes durch kolorimetrische Bestimmungen:

	übrigbleibende Lichtstärke	Extinktionskoeffizient
Orthonitrophenol v_{1024}	91,9	0,0364
Orthonitrophenolnatrium v_{1024}	6,1	1,2147

und hieraus:

$$\frac{E}{E'} = \frac{0{,}0364}{1{,}2147} = 0{,}0306.$$

Aus der Leitfähigkeit des Orthonitrophenol

$$\mu_{1024} = 2{,}7$$

ergiebt sich der Dissociations-Grad:

$$\frac{\mu_{1024}}{\mu_\infty} = \frac{2{,}7}{355} = 0{,}0076.$$

In der wässerigen Lösung des Orthonitrophenols beträgt demnach der undissociierte Anteil bei v_{1024} reichlich 99 % und der dissociierte Anteil kaum 1 %; während der farblose Anteil etwa 97 %, der farbige etwa 3 % ausmacht. Hierbei ist also der farbige Anteil doch so merklich grösser als der undissociierte, dass die Differenz schwerlich auf Versuchs-

fehler zurückgeführt werden kann. Die Lösung besteht im wesentlichen aus einem Gleichgewicht von sehr viel farblosem, echtem Orthonitrophenol und sehr wenig farbigem chinoïden Isonitrokörper, von welch letzterem eine relativ nicht unbeträchtliche Menge auch im undissociierten Zustande vorhanden zu sein scheint. Nach obigen Zahlen, die jedoch durch verschiedene Fehlerquellen beeinflusst sein können, würde in der Lösung bei v_{1024} folgendes Gleichgewicht bestehen:

ca. 97% undissociiertes echtes Orthonitrophenol $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$

ca. 2% undissociiertes chinoïdes Orthonitrophenol $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ NO_2H \end{matrix}$

ca. 1% dissociiertes chinoïdes Orthonitrophenol $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ NO_2' \end{matrix} + H'$.

Etwas Aufschluss über die Frage nach der Existenz undissociierter, chinoïder Nitrophenole in wässeriger Lösung geben die folgenden kolorimetrischen Bestimmungen der Veränderung der Farbintensität durch Salzsäure.

Trinitrophenol.

Der Rückgang der Farbintensität der wässerigen Pikrinsäure-Lösung durch Zusatz starker Mineralsäuren lässt sich schon direkt wahrnehmen; genaueres ergaben die folgenden Versuche:

Eine Lösung von 0,1 g Pikrinsäure in 500 ccm Wasser, welche in dieser grossen Verdünnung v_{1145} als praktisch vollkommen dissociiert angenommen werden kann, wurde als Original-Lösung mit A bezeichnet. Dieselbe zeigte eine übrigbleibende Lichtstärke von 12,5 Trommelteilen, woraus sich der Extinktionskoeffizient zu 0,9031 berechnet. Eine Lösung

von 10 ccm der Lösung A mit 10 ccm Wasser, also von halb so grosser Konzentration ergab eine übrigbleibende Lichtstärke von 35,3 Trommelteilen, bezw. den Extinktionskoeffizienten zu 0,4522, also in guter Übereinstimmung mit dem Resultat der Lösung A halb so gross.

Die nachstehende Tabelle, welche in erster Reihe die untersuchten Lösungen, in zweiter deren übrigbleibende Lichtstärken, in dritter die Extinktionskoeffizienten enthält, giebt in letzter Abteilung die Farbintensität, bezw. den Prozentgehalt des farbigen Anteiles in den entsprechenden Lösungen an. Der in der Lösung A nach Verdünnung mit 10 ccm Wasser enthaltene farbige Anteil wurde willkürlich gleich 100% gesetzt.

	übrigbleibende Lichtstärke	Extinktionskoeffizient	farbiger Anteil
1. 10 ccm der Lösung A + 10 ccm H_2O	35,3	0,4522	100%
2. 10 ccm der Lösung A + 10 ccm $\frac{n}{100}$ HCl	36,2	0,4413	97,8%
3. 10 ccm der Lösung A + 10 ccm $\frac{n}{10}$ HCl	37,8	0,4225	93,6%
4. 10 ccm der Lösung A + 10 ccm $\frac{n}{1}$ HCl	49,2	0,5080	68,2%
5. 10 ccm der Lösung A + 10 ccm HCl (30%)	79,2	0,0991	20,2%
6. Lösung der gleichen Menge (0,1 g) Pikrinsäure in 1000 ccm conc. HCl (30%)	91,6	0,0381	6,7%

Hiernach geht die Farbintensität wässeriger Pikrinsäurelösungen durch Zusatz von starken Mineralsäuren sehr stark zurück: es wird also sehr viel echtes Trinitrophenol dadurch gebildet, dass zuerst der dissociierte Anteil der chinoïden, echten Säure stark zurückgedrängt wird, und alsdann die undissociierte echte Säure sich erwartungsgemäss zur Pseudosäure isomerisiert. Ob dies quantitativ erfolgt, lässt sich jedoch nicht bestimmen, weil durch Leitfähigkeit derartiger, sehr stark salzsaurer Gemische nicht bestimmt werden kann, wie viel dissociierte Pikrinsäure in denselben noch enthalten ist.

Dinitrophenol.

10 ccm einer wässerigen Dinitrophenol-Lösung von 0,1 g in 200 ccm Wasser gebrauchten nur 1,83 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure bis zur Erreichung des Nullpunktes im Kolorimeter, d. h. bis zur vollständigen Farblosigkeit. Die Zurückdrängung der Farbintensität ist also hier, im Gegensatz zum Trinitrophenol, leicht völlig zu erreichen.

Paranitrophenol

wird bekanntlich, entsprechend seiner Verwendung als Indikator, schon durch Spuren von Salzsäure vollkommen entfärbt.

Orthonitrophenol

wird dagegen durch Zusatz von Salzsäure in wässeriger Lösung nur unwesentlich heller. Hierdurch zeigt sich wohl unzweideutig, dass die erheblich angesäuerten Orthonitrophenollösungen kein dissoci-

iertes Nitrophenol mehr enthalten können, dass sie also wegen ihrer gelben Farbe gewisse Mengen von undissociiertem chinoïden Isonitrophenol $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ NO_2H \end{matrix}$ (1) (2) enthalten müssen.

Farbintensität der Lösungen von Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

Eine wässerige Pikrinsäurelösung liess in einer Verdünnung von 0,0001% eine Gelbfärbung nicht mehr erkennen. Die schwach gelblichen Lösungen von 0,5% Pikrinsäure in Benzol, Chloroform und Aether unterscheiden sich nicht merklich von einander und besitzen nach Schätzung eine Farbintensität, die einer wässerigen Kaliumpikratlösung von 0,0005% ungefähr gleich ist, wonach sich der Gehalt an chinoïder Pikrinsäure in den erwähnten indifferenten Lösungsmitteln zu rund 0,1% ergiebt.

2. Bestimmung des farbigen (chinoïden) Anteiles in festen Nitrophenolen.

Einige hierauf bezügliche Versuche lieferten nach den beiden unten angeführten Methoden zwar keine quantitativen Resultate, zeigten jedoch wenigstens annähernde Übereinstimmung.

Pikrinsäure.

Eine $^1/_{1000}$ normale wässerige Lösung von Kaliumpikrat wurde nach und nach kubikcentimeterweise zu 50 g pulverförmigem Calciumcarbonat solange hinzugefügt, bis die Masse nach dem Trocknen nahezu die gleiche Farbintensität wie die mehrmals aus

Salzsäure und Wasser umkrystallisierte und gepulverte Pikrinsäure aufwies. Hierzu mussten etwa 24 ccm der obigen Lösung hinzugefügt werden, woraus sich ergiebt, dass die gewöhnliche, schwach gelbe Pikrinsäure etwa zu 0,05% aus chinoïder Pikrinsäure und zu 99,95% aus echtem Trinitrophenol besteht.

Orthonitrophenol.

Der Versuch wurde in analoger Weise mit einer $^1/_{1000}$ normalen wässerigen Lösung von Orthonitrophenolnatrium ausgeführt und ergab einen Verbrauch von 48 ccm derselben, wonach sich für festes Orthonitrophenol der farbige Anteil zu 0,1%, also der farblose Anteil (das echte Orthonitrophenol) zu 99,9% berechnet.

Bei Anwendung von Baryumsulfat an Stelle des Calciumcarbonates wurden in beiden Fällen einige Kubikcentimeter der angewandten Lösungen weniger verbraucht, was wohl seinen Grund darin findet, dass Baryumsulfat dichter ist; die oben angeführten Versuche mit Calciumcarbonat dürften den wirklichen Werten näher kommen.

Anhang.

Die am Schluss angeführten photographischen Copien führen einen Teil der oben angegebenen kolorimetrischen Versuche vor Augen und wurden nach den Angaben von *Ostwald*[1]) ausgeführt.

Als Lichtquelle diente bei diesen Versuchen *Auersches* Gasglühlicht. Versuche mit elektrischem

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 9. 579

Bogenlicht kamen nicht zu dem gewünschten Abschluss.

Als Prismen wurden einerseits solche aus Jenenser Glas und Quarz, andererseits Flüssigkeitsprismen mit Schwefelkohlenstoff und Monobromnaphthalin[1]) verwandt, wovon besonders letzteres eine höchst vollkommene Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen neben einer grossen Dispersionskraft besitzt. Die nachstehend wiedergegebenen Platten sind mit Hilfe eines Schwefelkohlenstoffprismas hergestellt. Die Belichtungsdauer betrug bei genügend engem Spalt ein bis drei Minuten.

Ein genaues Einhalten der Zeit wurde durch Anbringung eines Momentverschlusses ermöglicht, ebenso wurde Sorge getragen, dass die Lichtquelle konstant blieb. Die Vorversuche beschränkten sich lediglich darauf, für die entsprechenden Lösungen die geeignetste Belichtungsdauer zu bestimmen, und ferner die Empfindlichkeit der hierzu angewandten Platten zu prüfen. Am geeignetsten erschienen die Momentplatten von *Westendrop* und *Wehner*, ausserdem wurden Moment- und orthochromatische Platten von *Dr. Schleussner* und *Peruz*-München, sowie Kosmosplatten verwandt.

Copie I zeigt von 1—4 das gewöhnliche Gasglühlicht-Spektrum nach verschiedenen Expositionszeiten und zwar nach 1/2 Min., 2 Min., 2 1/2 Min. und 3 Min., woraus 2 1/2 Min. als die günstigste Zeit erscheint.

Copie II zeigt den analogen Fall, jedoch auf einer orthochromatischen Platte von *Dr. Schleussner*,

[1]) Annal. d. Physik. 42. 511.

wobei allerdings die Belichtungsdauer wegen der geringeren Empfindlichkeit zwischen 2 1/2 bis 4 Min. liegt.

Copie III zeigt dasselbe auf einer orthochromatischen gelbempfindlichen Platte von *Peruz*-München. Spektrum 1 giebt die Natriumlinie wieder, die Spektren 2 und 3 die des Gasglühlichtes.

Copie IV führt den eigentlichen Vergleich der verschiedenen in Betracht kommenden Pikrinsäure-Lösungen vor Augen:

die Spektren 1 und 2 sind die des Wasserstoffes, welche ein Orientieren auf der Platte ermöglichen;

Spektrum 3 giebt das zum Vergleich aufgenommene Gasglühlichtspektrum wieder;

Spektrum 4 das Absorptionsgebiet einer wässerigen Pikrinsäure-Lösung von 1 : 5000;

Spektrum 5 zeigt den Einfluss der Salzsäure auf die Zurückdrängung der Farbintensität; angewandt wurde hierbei eine Lösung von 0.2 Pikrinsäure in 500,0 conc. (30%) Salzsäure;

Spektrum 6 zeigt uns die gleiche Pikrinsäure-Lösung in Salzsäure auf etwa 30° erwärmt, wobei ein Rückgang der Farbintensität wahrnehmbar ist.

Da jedoch, wie schon oben näher ausgeführt worden ist, durch ein Erhöhen der Temperatur die Lage der Spektren verschoben wird, giebt uns Spektrum 6 kein genaues Bild von der Grösse der Zurückdrängung der Farbintensität, sondern führt uns dieselbe nur annähernd vor Augen.

Leitfähigkeits-Versuche.

Der Vorschrift von *Hantzsch* und *Barth*[1]) über die Herstellung des zu den Leitfähigkeits-Bestimmungen sehr schwacher Säuren unbedingt nötigen reinen Wassers ist nichts Wesentliches hinzuzufügen; nur wurde der Luftabschluss während der Ausführung der Bestimmungen nicht durch Ueberschichtung mit Toluol, sondern mit einem aus Benzoesäure hergestelltem Benzol bewirkt, welches zuvor wiederholt mit gutem Leitfähigkeitswasser ausgeschüttelt worden war. Dieses reinste Benzol erhöhte die specifische Leitfähigkeit des Wassers nur minimal, sodass das nach *J. Walker* erforderliche Maximum der specifischen Leitfähigkeit von 0.6×10^{-6} niemals überschritten wurde.

Von den specifischen Leitfähigkeiten derartig hergestellter Nitrophenollösungen wurde nach *J. Walker*[2]) die durch Kohlensäure hervorgerufene Erhöhung der Leitfähigkeit anfangs durch geeignete Rechnung in Abzug gebracht, doch konnte, wie sich ergab, diese Korrektur als sehr gering vernachlässigt werden.

Die Leitfähigkeit und Stärke von Ortho- und Para-Nitrophenol ist zuerst von *Bader*[3]) und später

---

[1]) Berl. Ber. 35. 215.

[2]) Chem. Soc. 1900. 5.

[3]) Zeitschrift für phys. Chem. VI. 297.

von *A. Hantzsch*[1]) bestimmt worden. Die letzteren Werte sind zwar schon beträchtlich niedriger als die ersten, aber wegen mangelnder Reinheit des Wassers noch immer etwas zu hoch. Durch Einhaltung obiger Vorsichtsmassregeln wurden die folgenden Werte für die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten Nitrophenole gefunden.

Paranitrophenol:

Leitfähigkeit bei 25^0 und $v = 49.7$; $\mu\infty = 355$

μ_1	μ_2	μ_3	100m	K(unkorrig.)	K(korrig.)
0.67	0.69	0.69	0.1915	738×10^{-10}	735×10^{-10}

Orthonitrophenol:

Leitfähigkeit bei 25^0 und $v = 164.5$; $\mu\infty = 355$

μ_1	μ_2	μ_2	μm	100m	K(unkorrig.)	K(korrig.)
1.07	1.01	1.16	1.08	0.304	562×10^{-10}	557×10^{-10}

Aus diesen Dissociationskonstanten (K) berechnet sich die Hydrolyse x aus der Gleichung $\frac{x^2}{(1-x)\,v} = \frac{\alpha^2}{k}$, (in der α den Dissociationsgrad des Wassers bedeutet) für Orthonitrophenolnatrium bei v_{32} zu 0.26 %, für Paranitrophenolnatrium bei v_{32} zu 0.23 %.

Durch Katalyse von Methylacetat wurde die Hydrolyse des Paranitrophenolnatriums von *Farmer*[2]) bei v_{32} und 25^0 zu 0.28 % gefunden. Die inzwischen von *E. Voegelen* bestimmte Hydrolyse für Orthonitrophenolnatrium ergab sich bei gleicher Temperatur und Verdünnung zu 0.26 %.

---

[1]) Berl. Ber. 32. 3070.

[2]) Berl. Ber. 32. 3066.

2-4-Dinitrophenol,

welches durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure und danach aus Wasser völlig farblos erhalten wurde, ist so schwer löslich, dass es erst bei Verdünnung v_{1024} untersucht werden konnte; er ergab folgendes Resultat:

$t = 25^0$,	$v = 1024$,	$\mu\infty$ 353
μ_v	100m	k
89.4	25.3%	0.840

Dinitrophenol ist demnach so stark, dass die Hydrolyse seines Natriumsalzes nicht mehr bestimmbar ist. Dasselbe gilt natürlich auch für das noch stärkere Trinitrophenol.

Während sich aus diesen Leitfähigkeitsversuchen keine Anhaltspunkte für die Auffassung der Nitrophenole als Pseudosäuren ergeben, kann die Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol, die bekanntlich bei allen Pseudosäuren mit zunehmendem Alkoholgehalt viel weniger stark zurückgeht, als bei den entsprechenden etwa gleich starken echten Säuren[1]), den Nachweis liefern, dass auch die Nitrophenole Pseudosäuren sind.

Dies zeigt sich sehr scharf für Pikrinsäure im Vergleich zu Trichloressigsäure. Beide besitzen in wässeriger Lösung fast die gleiche Leitfähigkeit, die so gross ist, dass sich keine Dissociationskonstanten mehr berechnen lassen. Dagegen tritt der oben erwähnte Unterschied in wässerig-alkoholischer Lösung so deutlich hervor, dass er die Pikrinsäure als Pseudosäure charakterisiert. Der nach *Cohen*[2]) ge-

[1]) *Hantzsch.* Berl. Ber. 35. 1001.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. XXV. 1.

reinigte absolute Alkohol besass die sehr geringe specifische Leitfähigkeit von 1.2×10^{-11}. Gefunden wurde für Pikrinsäure in wässerigem Alkohol bei 25^0 und $v = 64$.

Alkoholmenge in Volumprocenten:	0%	25%	50%	75%	100%
μ		332.6	188.8	109.2	60.2	7.6

für Trichloressigsäure bei 25^0 und $v = 64$.

Alkoholmenge in Volumprocenten:	0%	25%	50%	75%	100%
μ		332.8	194.3	100.1	40.6	—

Es zeigt sich also, dass die Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol bei der Pikrinsäure viel weniger stark zurückgeht, als bei einer etwa gleichstarken echten Säure, nämlich der Trichloressigsäure. Der Rückgang ist vielmehr fast genau entsprechend dem einer in wässeriger Lösung etwa gleichstarken Pseudosäure, nämlich dem Nitroform.

Nitroform bei 25^0 und $v = 64$.

Alkoholmenge in Volumprocenten:	0%	25%	50%	75%	100%
μ		336.5	201.4	115.7	66.9	—

Die Pikrinsäure erweist sich also nach dieser empirischen Regel als Pseudosäure.

Ausgeführt wurden noch analoge Leitfähigkeits-Bestimmungen in wässerigem Alkohol von

Orthonitrophenol bei 25^0 und $v = 128$.

Alkoholmenge in Volumprocenten:	25%	50%	75%	100%
μ	0.39	0.17	0.10	0.07

welchen Werten diejenigen eines etwas stärkeren, aber echten, nicht isomerisierbaren Phenols, nämlich des Trichlorphenols, gegenüber gestellt werden können;

Trichlorphenol bei 25^0 und $v = 128$

Alkoholmenge in Volumprocenten:	25%	50%	75%	100%
μ	1.00	0.32	0.13	0.03.

Auch die Leitfähigkeit der echten Säure, des Trichlorphenols, geht also stärker zurück, als die des Orthonitrophenoles; letzteres zeigt danach wieder das Verhalten von Pikrinsäure.

Dinitrophenol ergab bei 25^0 und $v = 64$

Alkoholmenge in Volumprocenten:	50%	75%	100%
μ	8.27	2.78	0.08

Diesen Werten können allerdings die einer etwa gleichstarken echten Säure nicht gegenübergestellt werden, da keine solche von etwa gleich grosser Affinitätskonstante aufgefunden wurde; jedoch zeigen diese Zahlen auch den für Pseudosäuren charakteristischen langsamen Rückgang bei zunehmender Alkoholmenge.

II. Oxaldehyde als Pseudosäuren.

Die Erscheinung, dass farblose Wasserstoff-Verbindungen farbige (Alkali) Salze bezw. alkalische Lösungen bilden, tritt bekanntlich ähnlich wie bei den Nitrophenolen auch bei gewissen Aldehydphenolen oder Oxyaldehyden auf, obgleich in viel geringerem Grade. Auch hier muss diese Farbenänderung aus den in der Einleitung entwickelten Gründen durch eine intramolekulare Atomverschiebung bedingt sein. Da nun alle echten, nicht umlagerungsfähigen Derivate von der Form $\begin{matrix}-C\text{-}OR\\ |\\ -C\text{-}CHO\end{matrix}$ (in denen also der Wasserstoff des Phenylhydroxyles durch Alkyl oder Acetyl ersetzt ist) farblos sind — was durch zahlreiche, hier nicht angeführte Beispiele belegt

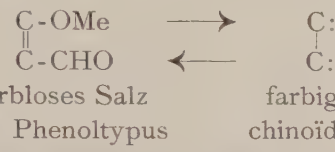
wird —, so müssen auch die echten Alkalisalze dieser Phenole mit der Gruppe $\begin{matrix} -C-OMe \\ \| \\ -C-OH:O \end{matrix}$ farblos sein. Sind die betreffenden Salze und Ionen aber farbig (gelb), so sind sie von den durch Isomerisation entstandenen chinoïden Enolkörpern abzuleiten, enthalten also die Gruppe $\begin{matrix} -C:O \\ | \\ -C:CH(OMe). \end{matrix}$

Im Einzelnen liegen allerdings die Verhältnisse hier anders und weniger günstig, als bei den Nitrophenolen; denn da die Isonitrogruppe ausgesprochen sauer ist, aber die aus den echten Aldehydphenolen ableitbaren, chinoïden Enole nur wenig sauer sein können, als die Aldehydphenole selbst, so wird auch die Umlagerungstendenz der letzteren bei der Salzbildung weitaus geringer sein, als die der Nitrophenole. Dies ist in der Tat der Fall.

Zunächst erwiesen sich alle Oxyaldehyde als so schwache Säuren und ihre Alkalisalze als so weitgehend hydrolysiert, dass der Nachweis ihrer Natur als Pseudosäuren durch den Nachweis der Umgleichung $\frac{x^2}{(1-x)v} > \frac{\alpha^2}{k}$ nicht geführt werden konnte und infolgedessen auf das Auftreten von Körperfarbe als Zeichen der intramolecularen Umlagerung beschränkt blieb. Auch diese Erscheinung ist weit beschränkter im Gebiete der Oxyaldehyde, als in dem der Nitrophenole.

Paraoxybenzaldehyd ist nicht nur an sich, sondern auch in Form von sämmtlichen Salzen stets farblos; alle seine Derivate gehören also demnach dem echten Phenoltypus zu. Farbige Salze bilden

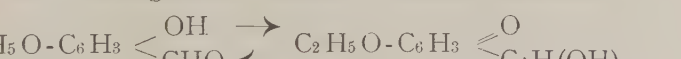
sich aber aus Orthooxybenzaldehyden, sowie z. T. aus Metaoxybenzaldehyden, allerdings meist nur unter gewissen Bedingungen, sodass bisweilen ausser farbigen gelben Salzen auch farblose existieren, bzw. ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen anzunehmen ist.



farbloses Salz vom Phenoltypus — farbiges Salz vom chinoïden Enoltypus.

Bemerkenswert ist auch, dass die wasserfreien Salze bisweilen (z. B. diejenigen aus Metaoxybenzaldehyd) farblos, dagegen die wasserhaltigen Salze, sowie die wässerigen Lösungen gelb sind; ein Zeichen, wie leicht sich die beiden isomeren Formen verschieben, und dass die beiden Säuren, das Aldehydphenol und das chinoïde Enol, fast gleich stark bzw. fast gleich schwach sind.

Durch Eintritt von Halogenatomen in den Benzolrest wird die Tendenz zur Bildung farbiger Ionen bezw. Salze, also zur Bildung der chinoïden Enolformen in der Regel verstärkt, aber auffallenderweise auch durch Eintritt einer Aethoxylgruppe; denn hier sind nicht nur die Salze aus p. Aethoxylsalicylaldehyd intensiv gefärbt, sondern es ist sogar die Wasserstoff-Verbindung wegen ihrer gelben Farbe als ein Gleichgewicht beider Formen anzusehen:



Da im Molekül der Paraoxybenzaldehyd stets den echten Phenoltypus wahrt, werden dagegen auch durch Einführung von Halogen keine Veränderungen

erzeugt; wenigstens gab Monobromparaoxybenzaldehyd, nach den Angaben von *Paal*[1]) in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 124° erhalten, ebenfalls nur farblose Salze und farblose alkoholische Lösungen.

Analyse:

Für $C_7H_5BrO_2$	Berechnet:	Gefunden:
Br:	39.80%	39.50%

Auch Dibromparaoxybenzaldehyd, ebenfalls in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 178°—179° nach den Angaben von *Paal*[2]) erhalten, bildet nur farblose Lösungen, Ionen und Salze.

Analyse:

Für $C_7H_4Br_2O_2$	Berechnet:	Gefunden:
Br:	57.11%	56.80%

Von den Salzen wurde das in kleinen Krystallen erhaltene Bariumsalz analysiert.

Analyse:

Für $(C_7H_3Br_2O_2)Ba$	Berechnet:	Gefunden:
Ba:	27.57%	27.98%

Metaoxybenzaldehyd wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser in grossen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 104° erhalten. Die Lösungen des freien Aldehyds in den verschiedenen Lösungsmitteln Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. sind farblos; dagegen zeigen die Salze bereits Abweichungen. Aehnlich denen des sogleich zu behandelnden Salicyldehyds sind dieselben zwar in wasserfreiem Zustande farblos, jedoch in wasserhaltiger Form, sowie in Lösungen gelb.

---

[1]) Berl. Ber. 28. 2408.

[2]) Berl. Ber. 24. 2409.

Orthooxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) ist bekanntlich farblos, und zwar auch in wässeriger Lösung, sowie in allen übrigen Lösungsmitteln. Dagegen zeigt sich die Umlagerung in die chinoïde Enolform im Auftreten der gelben Farbe bei den meisten Salzen.

Thallium-Blei- und Mercurisalz sind intensiv gelb; das Silbersalz lässt sich wegen leichter Reduktion nicht herstellen. Kalium- und Natriumsalze sind jedoch nur unter gewissen Bedingungen farbig.

Das saure Natriumsalz von der Formel $C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2$, welches aus absolut alkoholischer Lösung in amorphen Zustand gefällt wird, ist rein weiss;

Analyse:

Für $C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2$:	Berechnet:	Gefunden:
Na:	8.66 %	8.57 %

jedoch fällt dasselbe bei Vorhandensein von nur geringen Mengen Wasser gelbstichig aus. Aus einer verdünnt alkoholischen Lösung, sowie aus Wasser krystallisiert es mit $^1/_2$ Mol. Wasser in hellgelben Blättchen aus, deren Analyse folgende Resultate ergab:

Für $C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2 + {}^1/_2H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
Na:	8.38	8.45 %
H_2O:	3.30	3.18 %

Das Salz wird bei 100° wasserfrei, ist jedoch dann nicht, wie die aus alkoholischer Lösung erhaltene Fällung weiss, sondern stets deutlich gelb. Hiernach bestehen also unter diesen Umständen wohl beide Formen nebeneinander. Auffallend ist, dass das farbige chinoïde Enolsalz, obgleich es

(partiell) aus dem farblosen Phenolsalz durch Aufnahme von Wasser entsteht, doch nach Verlust des Wassers nicht in jenes zurückverwandelt wird, sondern, einmal gebildet, auch in festem Zustande bestehen bleibt. Die wässerige Lösung dieses Salzes ist gelb und wird beim Erwärmen deutlich dunkler; es bilden sich also bei steigender Temperatur noch mehr chinoïde Ionen.

Das neutrale Natriumsalz konnte nicht in fester Form hergestellt werden; jedoch zeigten colorimetrische Versuche die Bildung desselben in wässeriger Lösung dadurch an, dass durch Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung des sauren Salzes auch die Intensität der gelben Farbe bis zu einem bestimmten Grade zunahm.

Eine wässerige Lösung von 0.1 gr des sauren Natrium-Salzes in 500 gr Wasser ergab im *Krüss*-Doppelspalt-Apparat eine übrigbleibende Lichtstärke von 91 8, welche dem Extinktionskoefficienten 0.0409 entspricht. Nach Zusatz von 1 Mol. Natronlauge betrug die übrigbleibende Lichtstärke 74 und der sich hieraus berechnende Extinktionskoefficient 0.1308. Die Intensität der gelben Farbe steigerte sich demnach bis zu diesem Punkte erheblich und wurde etwa dreimal so stark. Nach weiterem Zusatz von Natronlauge war keine erhebliche Intensitätszunahme mehr bemerkbar; auch veränderte sich die Farbe dieser Lösung des „neutralen Salzes" nicht mehr merklich beim Erwärmen.

Diese Erscheinungen wurden ebenfalls auf photographischem Wege festgelegt. Die hierzu dienende Platte: Copie V im Anhang, gibt folgende Spektren wieder:

Spektrum 1 des Wasserstoffes;

Spektrum 2 des Gasglühlichtes;

Spektrum 3 einer wässerigen Lösung von 0.1 gr wasserfreien Salicylaldehyds-Natrium in 500 gr Wasser ($v = 610$);

Spektrum 4 derselben Lösung beim Erwärmen auf etwa 50°, wobei sich die Intensitätszunahme sehr schön zeigt;

Spektrum 5 derselben Lösung nach Zusatz von 10% Natriumhydroxyd, mit entsprechend grösserem Absorptionsgebiet;

Spektrum 6 der Lösung (5) beim Erwärmen, das im Gegensatz zu Spektrum 4 nahezu unverändert bleibt.

Von den Kaliumsalzen konnte nicht nur das saure, sondern auch das neutrale Salz hergestellt werden. Aus einer absolut ätherischen Lösung von Salicylaldehyd fällt, nach Zusatz von ½ At. Kalium in absolut alkoholischer Lösung, durch weiteren Zusatz von absolutem Aether das farblose saure Kaliumsalz des Salicyldehyds aus.

Analyse:

Für $C_7H_5O_2K + C_7H_6O_2$:	Berechnet:	Gefunden:
K:	13.86	13.42

Dieses Salz entspricht somit dem oben beschriebenen Natriumsalz auch hinsichtlich der Farblosigkeit.

Fügt man umgekehrt zu einer überschüssigen Kaliumäthylatlösung Salicylaldehyd, so fällt das intensiv gelbe neutrale Salz aus.

Analyse:

Für $C_7H_5O_2K$:	Berechnet:	Gefunden:
K:	24.10%	24.40%

Die Lösungen beider Salze sind intensiv gelb.

Die Leitfähigkeit von 1 Mol. Salicylaldehyd in 1 Mol. Natriumhydroxyd ergab folgende Werte:

$C_6H_4(OH)CHO + NaOH$ bei 25^0

v	32	64	128	256	512	1024
	68.0	71.6	73.6	76.7	82.0	89.3

$$\Delta\ v_{1024} - v_{32} = 21.30$$

zeigt also eine nicht unerhebliche Hydrolyse an.

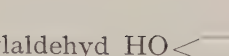
Durch die Einführung von Halogenatomen in das Molekül des Salicylaldehyds wird dessen Neigung zur Bildung der gelben chinoïden Form verstärkt. So löst sich nach Angaben von *Bradley*[1]) hergestelltes Monobromsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 104^0 bis 105^0 zwar in organischen, nicht dissociierten Flüssigkeiten farblos, aber im Wasser mit intensiv gelber Farbe; ebenso ist auch die alkoholische Lösung zwar wesentlich schwächer, aber doch noch deutlich gelb; endlich sind auch sämtliche hergestellten Salze Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Thallium-Salz ohne Unterschied intensiv gelb.

Analoges Verhalten zeigt das nach gleichen Angaben von *Bradley* erhaltene 3-5-Dribromsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 82^0—83^0. Die farblosen, langen, quadratischen Prismen sind in Wasser mit gelber Farbe löslich, ebenso sind die Salze gelb.

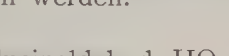
Dagegen wird die Tendenz zur Bildung der chinoïden Enolformen durch Eintritt von Hydroxylgruppen nicht merklich gesteigert, denn analog dem Salicylaldehyd verhalten sich auch die übrigen Oxybenzaldehyde, z. B.:

---

[1]) Berl. Ber. 22 1135.

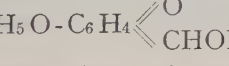
Resorcylaldehyd  dargestellt

nach den Angaben von *Gattermann* und *Köbner*[1]), farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 134°. Das Kalium und Natriumsalz sind in wasserfreiem Zustand farblos, Thallium, Blei und Quecksilbersalz hingegen intensiv gelb. Das Silbersalz konnte auch hier nicht erhalten werden.

Phloroglucinaldehyd  wurde

ebenfalls nach *Gattermann* und *Köbner* hergestellt und durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von schwefeliger Säure in farblosen Krystallen erhalten, die sich auch in den verschiedenen Lösungsmitteln farblos lösten. Kalium und Natriumsalz sind im wasserfreiem Zustande farblos, die Lösungen aber gelb.

Aethyloxysalicylaldehyd

nach den Angaben von *A. Hantzsch*[2]) hergestellt, ist dadurch bemerkenswert, dass dieser Körper schon im festen Zustand gelb, also bereits partiell der Formel  entspricht. Die wässerige Lösung ist auch gelb, hingegen sind die Lösungen in Chloroform, Benzol und Aether farblos, enthalten also nur das echte Aldehyd. Die Salze sind durchgängig gelb, und zwar noch intensiver

[1]) Berl. Ber. 32. 281.

[2]) J. pr. Chem. 22. 462.

als der feste Aldehyd, wonach letzterer aus einem Gleichgewicht der Phenol- und Enolform besteht. Derselbe erinnert also hierdurch sehr an das Orthonitrophenol. Echtes Orthonitrophenol und Orthoaldehydphenol sind also in indifferenten Lösungsmitteln ausschliesslich vorhanden, bilden in wässeriger Lösung und in festem Zustand ein Gleichgewicht mit den chinoïden Formen.

Farblos sind, wie schon bekannt, das Aethyl und Acethylderivat dieses gelben Aldehyds, was damit übereinstimmt, dass diese Stoffe

$$C_6H_3\begin{cases}(OC_2H_5)_2\\CHO\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_5-\begin{cases}OC_2H_5\\OCOH_3\\CHO\end{cases}$$

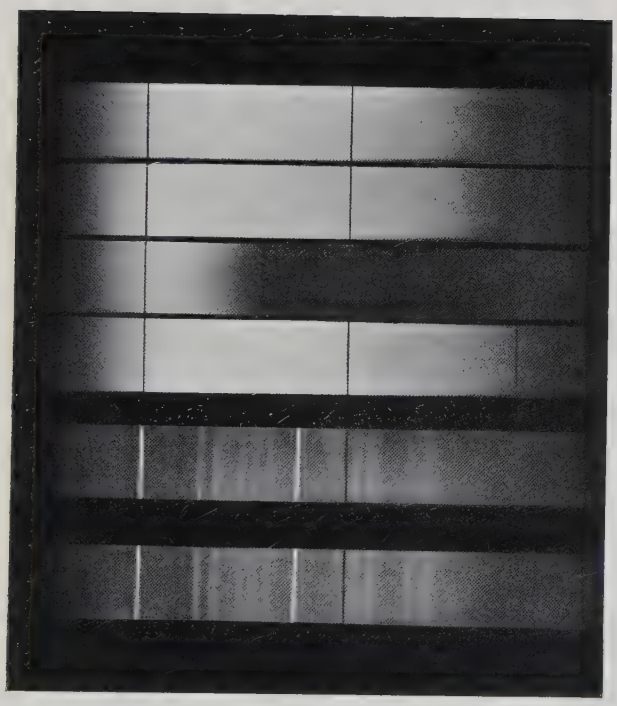
mit dem Verlust des beweglichen Wasserstoff-Atomes auch die Fähigkeit verloren haben, chinoïde Formen zu bilden.

Copie I.

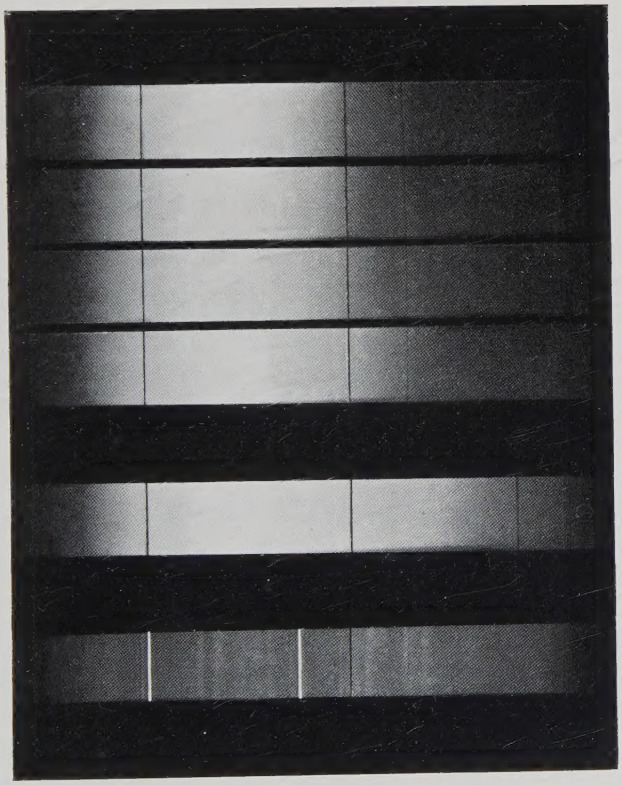
Copie II.

Copie III.

Copie IV.



Copie V.



Lebenslauf.

Ich *Walter N. E. Praetorius*, geboren zu Leipzig am 13. September 1874 als dritter Sohn des Kaufmanns *Wilhelm Praetorius*, Ritter pp., und dessen Ehefrau *I. Praetorius* geborene *Kirsten*, wurde im evang. luth. Glaubensbekenntnisse getauft, erzogen und konfirmiert, besuchte von Ostern 1884 bis dahin 1892 das Realgymnasium zu Leipzig und trat danach meine pharmazeutische Laufbahn in der Kreuz-Apotheke zu Leipzig an, woselbst ich meine Lehrzeit absolvierte und am 19. März 1895 meine Gehilfen-Prüfung bestand.

Während meiner dreijährigen Konditionszeit war ich in Leipzig, Karlsruhe, Genf und Lausanne tätig. In Leipzig und Genf war ich als Studierender der Chemie immatrikuliert.

Von Ostern 1895 bis dahin 1896 genügte ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger in Leipzig.

Mein pharmazeutisches Studium begann ich S.-S. 1898 in Leipzig und vollendete dasselbe nach bestandenem Staats-Examen im W.-S. 1900 mit der

ersten Note. Danach bezog ich die Universität Würzburg, woselbst ich nach Ablegung der Verbands-Prüfung am 27. Juni 1901 unter der Leitung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* arbeitete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Genf: Prof. *Chodat* und Prof. *Monnier*.

In Leipzig: Prof. *Böhm*, Prof. *Fischer*, Prof. *Paul*, Prof. *Pfeffer*, Prof. *Stobbe*, Prof. *Wiener*, Prof. *Wiedemann*, Prof. *Wislicenus*, Dr. *Euler* und Dr. *Luther*.

In Würzburg: Prof. *Hantzsch*, Prof. *Krauss*, Prof. *Medicus*, Prof. *Tafel*, Prof. *Wien* und Dr. *Ley*.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank.